

## ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE PARTICLE AND ITS PRODUCTION AND APPLICATION

Patent Number: JP9197706  
Publication date: 1997-07-31  
Inventor(s): KURAMOTO SHIGEFUMI  
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP9197706  
Application Number: JP19960003415 19960111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for efficiently producing org.-inorg. composite particles which have various excellent characteristics, such as hardness, mechanical strength, elasticity and hydrophobic property, and are adequate as additive to toner, etc.

**SOLUTION:** This process includes a hydrolysis stage for hydrolyzing a part or all of at least one kind of the hydrolyzable silicon compds. selected from a group consisting of the compds. expressed by the formula and their derivatives for obtaining hydrolyzate and/or its condensate in the presence of an acid, a polycondensation stage for subjecting the hydrolyzate and/or its condensate to polycondensation in the presence of a base, and a stage for bringing the radical polymerizable groups into radical polymn. reaction. In the formula, R<1> is a 2 to 20C org. group contg. the radical polymerizable groups, X is a hydrolyzable group and (m) is an integer from 1 to 3. If (m) is >=2, at least one may be 2 to 20C org. group contg. a radical polymerizable group and others may be the org. group which does not contain the radical polymerizable group.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-197706

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08
	9/087			3 6 5
				3 7 2
				3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-3415

(22)出願日 平成8年(1996)1月11日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 倉本 成史

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機質-無機質複合体粒子、その製造方法及び用途

(57)【要約】

【課題】 硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れ、トナー用添加剤等として好適な有機質-無機質複合体粒子の効率の良い製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)

【化1】



(式中R<sup>1</sup> は、ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>の有機基、Xは加水分解性基、mは1~3の整数である。なお、mが2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程とを含む有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記一般式(I)

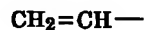
## 【化1】



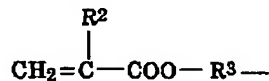
(式中 $R^1$ は、ラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 $X$ は加水分解性基、 $m$ は1～3の整数である。なお、 $m$ が2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程を含む有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項2】 前記一般式(I)における $R^1$ が、

## 【化2】

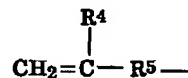


## 【化3】



(式中 $R^2$ は水素またはメチル基であり、また $R^3$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。)

## 【化4】



(式中 $R^4$ は水素またはメチル基であり、また $R^5$ はフェニレン基または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。)からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である請求項1に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項3】 前記酸が中和されることにより界面活性性を発揮するものである請求項1または2に記載の有機質-無機質複合体粒子の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかの製造方法によって得られた有機質-無機質複合体粒子。

【請求項5】 請求項4の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤。

【請求項6】 請求項5のトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機質-無機質複合体粒子の製造方法、これにより得られる有機質-無機質複合体粒子およびその用途に関するものである。詳しく述べると、本発明は、また、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れ、トナー用添加剤などとして好

適な有機質-無機質複合体粒子の製造方法に関するものである。さらに本発明は、比較的高濃度でも凝集を生じることなく、微細粒子を効率よく得ることのできる有機質-無機質複合体粒子の製造方法、これにより得られる有機質-無機質複合体およびその用途に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、光導電体面上に静電荷像を形成し、この静電荷像上に、これと反対の電荷に帯電されたトナーを含む現像剤を接触させ、トナーを付着させて可視像を形成している。可視化されたトナー像は必要に応じて転写紙等に転写後、定着して複写物とされる。

【0003】このような静電荷像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・拡散して荷電を付与することが行なわれており、また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により荷電を付与することが行なわれる。いずれにおいても、トナーに均一かつ安定な荷電が付与されていなければ、現像および転写の際に問題が生じる。例えば、現像像のスキャベンジング効果や現像電極効果の欠如による現像画像の劣悪さ、もしくは現像像の転写性の悪さから感光面が汚染され易いといった問題である。

【0004】これらの問題を解決することを目的として、特開昭52-135739号には、トナー構成成分としてアミノシランで処理した金属酸化物粉末あるいは二酸化珪素粉末を有する静電荷像現像用トナーが提案されている。このトナーにおいては正の帯電特性が維持できるため、現像性および転写性を向上させることができるものである。しかしながら、これらの金属酸化物粉末又は二酸化珪素粉末を、トナーの結着樹脂およびカーボンブラック等の着色剤と混合する場合において、その分散に長時間を要することや、製造したトナー粒子が凝集しやすいといった問題が残るものであった。

【0005】また、トナーの流動性向上と帯電安定性を図ることを目的として、トナー粒子に疎水性コロイダルシリカを添加することも知られており、実用化されている(例えば特公昭63-36499号などを参考のこと。)。このようなコロイダルシリカを添加した場合、確かに流動性は向上するものの、前記と同様製造時の分散に長時間を有し、またトナーの帯電特性は充分なものとはいえないものであった。すなわち、複写枚数が1～2万枚を越えると、カブリの増大や画像濃度の低下が見られるという問題があった。この問題は高温多湿時に顕著に生じる。さらにこのような疎水性コロイダルシリカはかなり硬質なものであるため、現像時に感光体表面を傷付け易いといった問題もあった。

【0006】また例えば、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋ポリ(スチレン-メチルメタクリレート)、架

橋ボリ（ジビニルベンゼン）などの有機架橋粒子をトナーに添加することも提唱されているが、このような有機架橋粒子は比較的軟質なものであるため、キャリア汚染が発生するという問題があった。

【0007】また、これら疎水性コロイダルシリカ、有機架橋粒子のいずれもトナーの流動性、転写効率を十分に改善できず改良の余地があり、トナー用添加剤として適度な硬さを有し、かつ疎水性、すなわちコロナ帯電保持率の高いものが求められていた。

【0008】さらに特開昭63-101854号には、負の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーが、また特開昭63-101855号にはアミノ基含有シラン化合物で表面処理してなる正の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーがそれぞれ開示されている。このトナーは、良好な帯電特性を有するものであるが、ポリメチルシルセスキオキサンの機械的強度が低いため、流動性が低下したり感光面が汚染され易くなり転写特性が悪くなるという問題が残るものであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、新規な有機質-無機質複合体粒子の製造方法、これにより得られる有機質-無機質複合体粒子およびその用途を提供することを目的とするものである。本発明は、また、硬度、強度、弾性および疎水性といった特性に優れ、トナー用添加剤などとして好適な有機質-無機質複合体粒子の製造方法を提供することを目的とするものである。さらに本発明は、比較的高濃度でも凝集を生じることなく、微細粒子を効率よく得ることのできる有機質-無機質複合体粒子の製造方法、これにより得られる有機質-無機質複合体およびその用途を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記一般式（I）

【0011】

【化5】



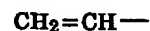
【0012】（式中 $R^1$ は、ラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 $X$ は加水分解性基、 $m$ は1～3の整数である。なお、 $m$ が2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。）で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および／またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および／またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応さ

せる工程とを含む有機質-無機質複合体粒子の製造方法により達成される。

【0013】本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において、前記一般式（I）における $R^1$ が、

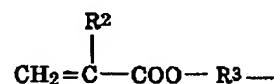
【0014】

【化6】



【0015】

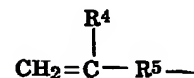
【化7】



【0016】（式中 $R^2$ は水素またはメチル基であり、また $R^3$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。）

【0017】

【化8】



【0018】（式中 $R^4$ は水素またはメチル基であり、また $R^5$ はフェニレン基または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。）からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であることが好ましい。さらに本発明においては、前記酸が中和されることにより界面活性を発揮するものであることが好ましい。

【0019】さらに上記諸目的は、前記した製造方法によって得られた有機質-無機質複合体粒子によっても達成される。

【0020】また本発明は、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を示すものである。

【0021】また本発明は、前記トナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナーを示すものである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施形態に基づきより詳細に説明する。本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法において用いられるシリコン化合物は、一般式（I）

【0023】

【化9】



【0024】（式中 $R^1$ は、ラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基、 $X$ は加水分解性基、 $m$ は1～3の整数である。なお、 $m$ が2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。）で表わされる化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物である。

【0025】この発明に用いる、前記一般式（I）で表

される化合物は、加水分解性基Xを1～3個有するものであり、加水分解性基Xとしては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1個の基である。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポリシロキサン生成が可能であるためにこの発明に使用される。さらに前記一般式(I)におけるXは、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基であることが望ましく、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基である。Xが、 $C_1 \sim C_5$ のアルコキシ基またはアシルオキシ基であると、後述するように前記一般式(I)で表わされる化合物を加水分解・縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であり、不純物として残存しにくいためである。

【0026】上記一般式(I)における $R^1$ は、ラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基である。ラジカル重合性基を含有してなる $C_2 \sim C_{20}$ の有機基としては、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、またはイソアルケニル基などがあるが、好ましくは以下の一般式で表わされる基の少なくとも一種であることが望ましい。

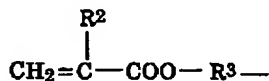
【0027】

【化10】



【0028】

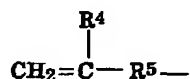
【化11】



【0029】(式中 $R^2$ は水素またはメチル基であり、また $R^3$ は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。)

【0030】

【化12】



【0031】(式中 $R^4$ は水素またはメチル基であり、また $R^5$ はフェニレン基または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン基である。)

【0032】また前記一般式(I)におけるmが2の場合、2個の $R^1$ は互いに異なってもよいし、同じでもよい。mが3の場合、3個の $R^1$ は互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。4-mが2の場合、2個のXは互いに異なってもよいし、同じでもよい。4-mが3の場合、3個のXは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0033】ただし、単独使用できる前記一般式(I)で表される化合物は、式(I)におけるm=1で示される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれる化合物だけであり、単独使用ではこの場合に限り、本発明の

トナー用添加剤を得ることができる。

【0034】この発明に用いられる前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものがある。上記一般式(I)におけるm=1で示される化合物は、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン化合物、オルガノトリアセトキシシラン化合物等である。

【0035】上記一般式(I)におけるm=2で示される化合物は、ビス( $\gamma$ -アクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン化合物等である。

【0036】上記一般式(I)におけるm=3で示される化合物は、トリス( $\gamma$ -アクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス( $\gamma$ -アクリロキシプロピル)エトキシシラン、トリス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)エトキシシラン、ビス( $\gamma$ -アクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン等のトリオルガノアルコキシシラン化合物等である。

【0037】このような一般式(I)で表される化合物のうち、特に好ましくは、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン等である。

【0038】しかして、本発明の有機質-無機質複合体粒子の製造方法は、上記一般式(I)で表される化合物ないしその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存

在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および／またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および／またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応する工程とを有するものである。すなわち、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物を加水分解・重縮合して得られた中間生成物・粒子をラジカル重合させ、ラジカル重合性基がラジカル重合反応して有機ポリマー骨格を生成すると共に、重縮合工程でポリシロキサン骨格も形成する。一般に加水分解と重縮合は、一括、分割、連続等任意の方法を取ることができる。

【0039】第1工程の加水分解工程は、過剰の水に触媒となる酸を溶解させて水溶液として行なう。本発明においては、酸の存在下で加水分解を行なうため、高濃度でも加水分解工程において凝集せずに微細粒子が得られ易いものである。

【0040】加水分解工程において用いられる酸触媒としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、モノクロロ酢酸、シュウ酸、クエン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアリン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸等の無機酸などが例示できるが、このうち、ドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸、ラウリン酸、ステアリン酸などといった酸が、中和されることにより界面活性を発揮するものであることから望ましい。なお、少量で加水分解の反応速度を挙げ、かつ生成した加水分解物の部分縮合反応を抑制する面からはドデシルベンゼンスルホン酸、ラウリル硫酸といった強酸が好ましい。

【0041】また、溶媒中には、水や酸触媒以外の有機溶剤が存在していてもよい。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が単独で、または、混合して用いられる。

【0042】この加水分解工程は、例えば、上記した一般式(Ⅰ)で表されるシリコン化合物またはその有機溶剤溶液を、酸と水を含む媒体に添加し、0~100℃、好ましくは0~70℃の範囲で30分~100時間攪拌することによって行われる。また、この加水分解工程において、一般式(Ⅰ)で表されるシリコン化合物の濃度については10~80重量%、水濃度については10~80重量%、酸触媒濃度については0.001~1重量%が好ましく用いられる。

【0043】加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含

有シリコン化合物を加水分解する際に、他の加水分解・縮合可能な有機金属化合物等を併用してもよい。加水分解・縮合可能な有機金属化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン、並びにこれらのテトラアシロキシシラン、トリアシロキシシランの低縮合物等の有機珪素化合物と、これらの有機珪素化合物のSiがTi、Zr、Al等の金属に置換された有機金属化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

【0044】また第2工程の重縮合工程は、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液中で行なわれるが、第2工程においては、有機溶剤を併用することが凝集を抑えて微小な複合体粒子を得ることができる点で好ましい。この第2工程では、塩基の水溶液またはこれと有機溶剤の混合液を反応容器に仕込んだ後、この反応容器内に第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物の水溶液、若しくはこの水溶液をさらに水および／または有機溶剤で希釈した溶液を添加し、第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物を塩基と接触させることにより重縮合反応を行なうものである。なお、塩基の水溶液への第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物の水溶液の添加方法、添加速度は特に限定されず、使用したシリコン化合物の種類、塩基の水溶液の組成、特に有機溶剤の有無等によって適宜決定される。

【0045】加水分解工程において得られた加水分解物および／またはその縮合物を重縮合する重縮合工程において用いられる塩基触媒としては、アンモニア、尿素、モノメチルアミン、ジメチルアミン、エタノールアミン等の有機アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属ないしアルカリ土類金属の水酸化物等を用いることができるが、このうち、アンモニア、有機アミン類が、得られる粒子の用途を制限するような微量の不純物を残さないことから望ましく、特に毒性が低く、除去が容易なことからアンモニアが好ましい。

【0046】この重縮合工程において、水濃度については1~99重量%、塩基触媒濃度については0.01~10重量%、反応温度としては0~50℃の範囲が好ましく用いられる。

【0047】さらに第3工程としての前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応する工程は、前記第2工程の重縮合工程と同時に、第1工程で得られた加水分解物および／またはその縮合物の水溶液に水溶性又は油性のラジカル重合開始剤を添加溶解して、重合しても良いし、また第2工程の終了後、得られた加水分解・重縮合物の

水溶液に水溶性又は油溶性のラジカル重合開始剤を添加溶解して、重合しても良いし、あるいは加水分解・重縮合して得られた粒子を濾過、遠心分離、減圧濃縮等の従来公知の方法を用いてスラリーから単離した後、ラジカル重合開始剤を含有する水又は有機溶媒等の溶液に分散させて重合しても良いが、もちろん、これらに限定されるものではない。

【0048】このような方法のうち、特に、重縮合しながらラジカル重合開始剤を共存させてラジカル重合を同時に行う方法が好ましい。この理由としては、前記したようなポリシロキサン生成と重合による有機ポリマーの生成が並行して生じるため、上記した本発明に係る有機質-無機質複合体が有する帯電特性、流動性、非凝集性等の諸特性が優れたものが得られやすいためである。

【0049】ラジカル重合の際に用いられるラジカル重合開始剤としては従来公知の物を使用することができ、特に限定されないが、好ましくはアゾ化合物、過酸化物等から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

【0050】上述したラジカル重合開始剤の量は、特に限定されないが、多量に使用すると発熱量が多くなって反応の制御が困難となり、一方、少量使用の場合にはラジカル重合が進行しない場合があるので、前記一般式(1)で示される化合物の合計重量に対して、例えば、0.1~5重量%、好ましくは、0.3~2重量%の範囲である。

【0051】ラジカル重合させる際の温度は、使用するラジカル重合開始剤によって適宜選択可能であるが、反応の制御のし易さから30~100℃、好ましくは、50~80℃の範囲である。

【0052】また、ラジカル重合する際に、ラジカル重合性基とラジカル重合可能な基を有するモノマーを共存させてもよい。モノマーとしては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の不飽和カルボン酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン、 $\alpha$ -スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物等のビニル化合物類等が挙げられ、これらの1種以上を使用しても良い。中でも、ラジカル重合可能な基を2個以上含有するジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のモノマーが好ましい。

【0053】しかし、このようなモノマーを多量に使用すると、得られる有機質-無機質複合体粒子中のポリシロキサン骨格のSiO<sub>2</sub>量が10重量%未満と少なくなり、所望の特性を発揮する有機質-無機質複合体粒子とされない虞れが高い。このため、前記モノマーの量は、

上記一般式(1)の化合物の重量に対して、例えば、0~50重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0054】このようにして加水分解・重縮合、および重合して生成した有機質-無機質複合体粒子は、凝集もなく、高濃度で製造できる。次いで、濾過、遠心分離、減圧濃縮、噴霧乾燥、瞬間真空乾燥等の従来公知の方法を用いてスラリーより単離した後、空气中または窒素雰囲気中800℃以下の温度、好ましくは100~600℃の温度、更に好ましくは150~500℃の温度、最も好ましくは200~450℃の温度で乾燥および焼成のための熱処理を施すことにより、適当な帯電特性、ならびに適当な硬さ等の機械的強度を有する本発明に係る有機質-無機質複合体粒子が得られる。

【0055】本発明に係る有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径は、通常0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.03~1 $\mu$ m、より好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mのものである。平均粒子径が0.01 $\mu$ mよりも極端に小さいものであると、凝集しやすいため、トナーの流動性が低下する虞れがあり、一方、2 $\mu$ mよりも極端に大きいものであると、トナーの流動性が低下したり、転写特性が低下する虞れが高いためである。

【0056】また、上記したような製造方法により得られる本発明に係る有機質-無機質複合体粒子は、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含む有機質-無機質複合体粒子である。

【0057】ポリシロキサン骨格は、粒子の硬度を上げる役割を果たし、有機ポリマー骨格は機械的強度(粒子の破壊強度)を上げる役割を果たす。ポリシロキサン骨格と有機ポリマー骨格の両方を有するため、該粒子をトナー用添加剤として使用した場合、感光面の汚染を抑制し流動性、転写性等が向上する。

【0058】一方、ポリシロキサン骨格のみの粒子、例えばポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いたトナーでは、機械的強度が小さいため、感光面が汚染され易くなり逆に流動性、転写性等が低下する。また有機ポリマー骨格のみの粒子、例えばポリメチルメタクリレート系粒子を用いたトナーでは、粒子の硬度が低いと、感光面が汚染され易くなり、流動性、転写性が低下する。また一般に該粒子では帯電保持率が低いと得られたトナーの帯電特性は不安定である。

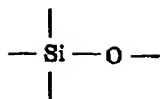
【0059】上記有機ポリマー骨格とは、有機ポリマーに由来する主鎖・側鎖・分岐鎖・架橋鎖のうちの少なくとも主鎖を含むものであり、有機ポリマーの分子量、組成、構造、官能基の有無などに限定されない。

【0060】また、本発明でいうポリシロキサン骨格とは、次式

【0061】

【化13】





【0062】で表されるシロキサン単位が連続的に化学結合して、三次元ネットワークを構成したものである。

【0063】本発明に係るこの有機質—無機質複合体粒子において、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上、好ましくは25～95重量%、さらに好ましくは30～85重量%であることが望まれる。前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%未満であると、帯電特性や機械的強度が充分なものとはならず、またこの有機質—無機質複合体粒子を添加した静電荷像現像用トナーのクリーニング特性が希望のものとならない虞れがあるためである。なお、SiO<sub>2</sub>量が例えば、95重量%を越えるというように極端に大きいものであると、外圧に対して変形できず割れやすいものとなり、かつ帯電量が安定しなかったり、また帯電保持率が低くなる虞れがある。本発明において得られる有機質—無機質複合体粒子の形状は、球状が好ましい。

【0064】ここで上記したように、一般式(I)で示される化合物を加水分解・縮合あるいはさらに重合して得られた有機質—無機質複合体粒子は、負の帯電特性を有する。この有機質—無機質複合体粒子は、そのまま、電荷制御、流動性付与等のためのトナー用添加剤として用いることができるが、この有機質—無機質複合体粒子表面に残存する水酸基の処理や負の帯電量を調節するために、さらにオルガノトリアルコキシシランやヘキサメチルジシラザンなどの珪素化合物又はテトラブチルチタネートなどのチタン化合物あるいはこれらの加水分解・縮合物で表面処理を行なうことができる。

【0065】一方、正の帯電特性を有する本発明に係るトナー用添加剤を得ようとする場合には、例えば、上記したような一般式(I)で示される化合物を、以下の一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物と共に加水分解・縮合することが考えられる。

【0066】

【化14】



【0067】(式中R<sup>n</sup>は、アミノ基含有有機基(なお、nが2以上の場合は、少なくとも1つがアミノ基含有有機基であればよく、他はアミノ基を有しない有機基であってもよい。)、Yは加水分解性基、nは0～3の整数である。)

なお、前記した一般式(I)で示される化合物を、このような一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物と共に加水分解・重縮合する場合、得ようとする帯電量等によっても左右されるが、一般式(I)で示される化合物に適当量、例えば一般式(I)で示される化合

物に対し0.1～100モル%、より好ましくは0.5～50モル%程度、最も好ましくは1～20モル%の割合で、一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物を配合し、前記したとほぼ同様の方法・条件で加水分解・重縮合(および重合)すればよい。

【0068】ここで一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物として、具体的には、例えば、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシジメチルシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-[2-(2-アミノエチルアミノエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0069】また、正の帯電特性を有する本発明に係るトナー用添加剤を得るための別の方法としては、前記したような一般式(I)で示される化合物を重合させる際に、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート類、N-ジアルキルアミノアルキルメタクリレート類等のラジカル重合可能なアミノ基含有モノマーを共存させておき、共重合する方法がある。

【0070】あるいはまた、上記のごとく加水分解・縮合および重合して得られた有機質—無機質複合体粒子を表面処理剤で後処理して正帯電特性を付与することも可能である。表面処理剤としては、上記したようなアミノ基含有シラン化合物、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム化合物および/またはその部分加水分解・縮合物などを挙げることができる。

【0071】上記表面処理剤で後処理する方法としては、前記のごとく加水分解・縮合および重合して得られた有機質—無機質複合体粒子の表面が、上記の表面処理剤で被覆された状態にすることができるものであれば、どのような方法によってもよく、例えば、有機質—無機質複合体粒子を適当な容器中に投入し、次いで表面処理剤を投入したのち、攪拌しながら室温(25℃±5℃)～200℃程度の温度で10分～5時間混合し、接触させることにより行なうことができる。この場合に、表面処理剤をメタノールなどのアルコール溶液としたのち、これを徐々に滴下しながら混合・接触を行なうことによ



りさらに均一に処理できる。なお、有機質-無機質複合体粒子の表面に吸着させる表面処理剤の量は、付与しようとする帯電量に応じて表面処理剤の種類や処理時間及び有機質-無機質複合体粒子の粒径等を適宜選択することにより調整することができる。このようにして表面処理したのち、被処理物を例えばアルコール等で洗浄処理することにより不要物を除去して後処理された有機質-無機質複合体粒子を得ることができる。

【0072】また、本発明に係る有機質-無機質複合体粒子の帯電保持率は、トナーの帯電特性が向上する点で高い方が好ましく、具体的には後述する測定方法により、チャージ5分後の帯電保持率が30%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上である。

【0073】本発明の静電荷像現像用トナーは、このようにして得られる特定の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなるものであり、バインダーとなる結着用樹脂剤および着色剤を必須成分として含み、これ以外に、必要に応じて、オフセット防止剤、電荷制御剤等の通常のトナーに常用される添加剤が適宜配合されていてもよい。さらに、一成分系現像剤とする場合には公知のように磁性微粒子が添加される。このようなトナーの平均粒径としては、特に限定はないが、1~25 $\mu$ m、より好ましくは3~20 $\mu$ m程度が適当である。

【0074】このようなトナーにおける本発明に係る有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、0.01~20重量%、好ましくは0.03~10重量%、更に好ましくは0.05~5重量%程度である。この含有量が0.01重量%未満であると、流動性、転写特性が劣り、一方、20重量%を越えるものであると、定着性、転写性、流動性等の特性が低下してしまうと共に、トナーの調製が困難となるためである。

【0075】本発明に係る静電荷像現像用トナーの製法としては、前記手順で得られるトナー用添加剤を含有するものであれば特に限定されるものではなく、粉碎法、懸濁重合法および乳化重合法などの各種の製法が用いられ得る。また、トナー用添加剤の添加方法としても、トナー粒子内部に添加する、いわゆる内添の形態であっても、あるいはトナー粒子の表面部位に付着ないし添加する、いわゆる外添の形態であってもよい。しかしながら、長期にわたって良好な流動性、転写特性、帯電特性を有するトナーとするにはトナー粒子の表面に当該トナー用添加剤が存在する必要がある、その結果感光面での流動性、汚れ抑制による転写特性等が向上する。

【0076】さらに本発明に係る荷像現像用トナーに用いられ得る結着用樹脂剤および着色剤、その他、オフセット防止剤、磁性微粒子としては、特に限定されるものではなく、従来トナーの分野において使用されている各種のものをを用いることができる。従って、以下に何ら限

定されるものではないが、結着用樹脂剤としては、例えば、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー等などが1種または複数種組合せて用いられる。また着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料・染料、ニグロシン系染料、体質顔料等が1種または複数種組合せて用いられ、磁性微粒子としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粉末、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の微粒子が用いられる。なお、カーボンブラックなどの着色剤は、親水性ポリマーなどのグラフト処理等により表面改質されているものがトナー粒子中での高い分散性を得ることができるために望まれる。また、オフセット防止剤としては、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウバワックス等の天然ワックス等が用いられ得る。

【0077】このように本発明に係る静電現像用トナーにおいては、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を配合することにより、良好な流動性、転写特性、帯電特性を有し、光導伝体上に形成された静電荷像をカブリのない鮮明な画像に現像し得るものとなる。

【0078】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例における平均粒子径、SiO<sub>2</sub>含有率、コロナ帯電減衰は以下の方法で測定した。

【0079】・平均粒子径

電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径(X)を実測して次式により求めた。

【0080】

【数1】

$$\text{平均粒子径}(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

【0081】・SiO<sub>2</sub>含有率

粒子5gを精秤して坩堝に採取し、空气中1000℃で焼成した後の残渣量を精秤して、酸化物含有率を重量分析で求めた。

【0082】・チャージ5分後の帯電保持率

特願平5-246835号あるいは特願平6-220658号に記載されている原理に基づいたコロナ帯電特性測定装置を使用して、以下の方法で求めた。なおその原理も以下に示す。

【0083】(原理)チャージ後の5分後の帯電保持率とは、図1に示す装置により測定された値である。図1に示すように、コロナ帯電特性測定装置1は、被処理粉体をコロナ放電によって帯電させ表面電位を検出する測

定部と、被処理粉体を搬送する搬送部と、この装置を制御する制御部とを備えている。装置1の構成要素は、ケーシング2A、2B、2C、2Dに取り付けまたは収容されている。

【0084】測定部は、高電圧調整用スライダック10、ネオントランス11、高電圧表示用電圧計13、コロナ放電電極30、表面電位検出器31、高電圧用ダイオード32を備えている。

【0085】ネオントランス11の一次側（入力側）には、高電圧調整用スライダック10が電氣的に接続されている（図4参照）。スライダック10は、左下側に位置するケーシング2Aの内部に配設されている。ネオントランス11は、左上側に位置するケーシング2Bの内部に配設されている。

【0086】外部電源からの電圧がスライダック10を通してネオントランス11の一次側に入力しているときには、二次側に、トランス11の変圧比に応じて昇圧された高電圧（例えば数kV）が出力する。外部電源から電力が入力しているときには高電圧表示用ランプ14が点灯し、外部電源からの入力がないときにはランプ14が消灯する。トランス11の二次側から電力が出力しているときには高電圧表示用ランプ15が点灯し、二次側からの出力がないときにはランプ15が消灯する。ランプ14、15と電圧計13とは、ケーシング2Bの前面壁に設けられている。この前面壁は、内部のトランス11が見えるように、図示されていない。電圧計13は、ネオントランス11の一次側の電圧値を測定し、この一次側の電圧値に変圧比を乗じた値を二次側の電圧値として表示するように目盛られている。コロナ放電電極は、電圧計13の表示値を使って、スライダック10で高精度に調整される。

【0087】コロナ放電電極30は、真下に放電するように、装置1の中央のケーシング2Dの内部において搬送部の走路中央付近上部に設置されている。

【0088】ダイオード32は、ケーシング2Dの上面壁の外側に配備されていて、順方向のダイオード32Aと逆方向のダイオード32Bとを有し、スイッチ（図示されず）によりいずれか一方のダイオードがコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電氣的に接続されるようになっている。このスイッチにより、被処理粉体22の電荷の極性が選択される。ダイオード32Aが接続されている時には、被処理粉体22のが正に帯電する。ダイオード32Bが接続されている時には、被処理粉体22が負に帯電する。

【0089】表面電位検出器31は、ケーシング2Dの内部の、搬送部の走路一端寄り上部に設置されていて、この下端に振動電極（図示されない）を有する。表面電位検出器31は、この振動電極を介して被処理粉体22の表面電位を間接的に測定する。

【0090】搬送部は、装置のほぼ中央に設けられた搬

送機構20により構成される。搬送機構20は、図2に示すように、搬送床27と、搬送台24と、移動用ワイヤ26と、駆動モータ28と、2本のレール49、50とを備えている。

【0091】搬送床27は、ケーシング2D内の底面上に設置されている。搬送床27上には、2本のレール49、50が平行に敷設されて走路を形成している。

【0092】搬送台24は、上面に被処理粉体22を載置するものであり、下面に取付けられた車輪24aがレール49、50上の正逆に転がることにより走路を往復移動する。

【0093】移動用ワイヤ26は、搬送床27の上下を通る閉ループを形成しており、搬送台24に取付けられ、走路上を通り走路両面に設置された滑車に掛けられている。

【0094】駆動モータ28は、ケーシング2Aの上面壁に取付けられており、ワイヤ26を往復移動させる。駆動モータ28は、この例においてはステッピングモータであるが、交流あるいは直流のサーボモータでも適用可能である。

【0095】走路他端上部のケーシング2D上面壁には、被処理粉体22を搬送台24に載置したり、あるいは、搬送台24から取出すための開閉可能な取出し口3が設けられている。

【0096】制御部は、図3に示すように、コントロールボックス40、取出し口位置検出器51、コロナ放電位置検出器52、測定位置検出器53、搬送制御回路55、放電制御回路56、表面電位検出回路57を備えている。

【0097】コントロールボックス40は、装置1のほぼ右下部のケーシング2C内部に配設されており、電源スイッチ41、電源スイッチ41の作動状態を表示する電源ランプ42、コロナ放電電極30に電圧を印加するための高電圧用スイッチ43、高電圧用スイッチ43の作動状態を表示する表示ランプ44、搬送台24を図示右方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ45、操作スイッチ45の動作状態を表示する表示ランプ46、搬送台24を図示左方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ47、操作スイッチ47の動作状態を表示する表示ランプ48を有しており、オペレータにより操作される。

【0098】取出し口位置検出器51は、走路他端のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24が取出し口3の下（原位置）に位置するときに位置検出信号を出力する。

【0099】コロナ放電位置検出器52は、走路中央のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24がコロナ放電電極30の真下に位置するときに位置検出信号を出力する。

【0100】制御部は、搬送制御ブロック59、放電制

御ブロック60、測定制御ブロック61に分けられる。

【0101】搬送制御ブロック59は搬送制御回路55を備えている。搬送制御回路55は、コントロールボックス40からの搬送信号により駆動モータ28の回転方向および回転速度を制御する。搬送信号は、操作スイッチ45または操作スイッチ47がON側に操作されたときに出力される。駆動モータ28は、搬送信号によりワイヤ26を移動させることにより、搬送台24を移動させる。

【0102】放電制御ブロック60は放電制御回路56を備えている。放電制御回路56は、高電圧用スイッチ43のON操作によってコロナ放電信号を出力し、トランス11の一次側に電圧を入力させコロナ放電電極30よりコロナ放電を出力させる。放電制御回路56には、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52と表面電位測定位置検出器53とから位置検出信号が入力する。コロナ放電信号を出力している放電制御回路56は、検出器51および検出器53からの位置検出信号が入力しない場合のみ、検出器52から位置検出信号が入力した後、検出器52からの位置検出信号が入力なくなるとコロナ放電を停止する。このため、コロナ放電しているコロナ放電電極30は、この真下を搬送台24が通過した直後に、コロナ放電を停止する。

【0103】測定制御ブロック61は、表面電位測定位置検出器53と表面電位検出回路57とレコーダ58とを備えている。表面電位検出回路57は、検出器53からの位置検出信号が入力していることを条件として、表面電位検出器31からの表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を時系列で表面電位として記録する。この記録は、検出器51および52からの位置検出信号が入力しておらず、かつ、検出器53からの位置検出信号が入力しているとき、つまり、搬送台24が表面電位検出器31の位置にあるときに行われる。

【0104】以上のようなコロナ帯電特性測定装置は、次のように動作させて帯電保持率を測定する(図4参照)。まず、電源スイッチ41をON操作する。高電圧用スイッチ43と搬送スイッチ45・47とはOFF状態にしておく。取出し口3をあけて取出し口3の下に位置する搬送台24に被処理粉体22を載置した後、取出し口3を閉じて操作スイッチ47をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ47のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が左側に移動し(図4の(A)参照)、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力しなくなる。

【0105】左側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して(図4の(B)参照)、図4の(C)に示すように表面電位検出

器31の真下に達したときに表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が表面電位検出器31の真下で自動停止する。このとき、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、検出器51および52が位置検出信号を出力せず、表面電位検出器31は被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を成形後の表面電位A(V)として記録する。搬送台24の取出し位置から表面電位測定位置までの移動時間は1秒間以内である。

【0106】この記録が行われた後に、オペレータが操作スイッチ45をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ45のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が右側に移動し、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力しなくなる。右側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して、図4の(A)に示すように取出し口3の真下に達したとき、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が取出し口3の真下で自動停止する。

【0107】次に、ネオントランス11の二次側の出力電圧が3.6kVになるように、一次側の入力電圧をスライダック10で調整する。また、スイッチ(図示されず)により、順方向のダイオード32A(または逆方向のダイオード32B)をコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電氣的に接続して、被処理粉体22の電荷の極性を選択し、高電圧用スイッチ43をON側に操作する。この操作が行われた後に、オペレータが操作スイッチ47をON側に操作することにより、搬送台24が左側へ移動し始める。搬送台24がコロナ放電しているコロナ放電電極30の真下を通過する(図4の(B)参照)とき、被処理粉体22がコロナ放電の中を通り、選択された極性に瞬時に帯電する。搬送台24がコロナ放電電極30の真下を通過したときだけ、コロナ放電位置検出器52だけが位置検出信号を出力する。この後、高電圧用スイッチ43は自動的にOFFになり、コロナ放電が終了する。

【0108】コロナ放電電極30の真下を通過した搬送台24が、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときには、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52とが位置検出信号を出力せず表面電位測定位置検出器53だけが位置検出信号を出力する。この位置検出信号の出力により、搬送制御回路55に搬送信号が入力しなくなって表面電位検出器31の真下で自動停止するとともに、表面電位検出器31が振動電極を介して検出した被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出

し、レコーダ58はこの検出される表面電位信号を被処理粉体22の表面電位として時系列で記録する。最初に検出された表面電位信号がコロナ帯電直後の表面電位 $B_1$  (V)、5分後に検出された表面電位信号がコロナ帯電後の5分後の表面電位 $B_2$  (V)である。取出し位置から表面電位測定位置までの搬送台24の移動時間は1秒間である。

【0109】なお、以上の一連の操作が終了し、搬送台24を取出し位置まで移動させるには、操作スイッチ45をON側に操作すれば良い。

【0110】被処理粉体に対しては正負いずれの帯電をも行えるようにしてあり、コロナ放電電極と表面電位検出器とは所定の距離離間して設け、また、これらは同時に動作することがないので、被処理粉体の帯電特性(表面電位の経時変化状態、減衰特性)をノイズなどによる外乱に影響されることなく正確に測定することができる。

【0111】(測定方法)直径7.6cm、深さ0.5cmの金属製セル中に、直径5cm、高さ0.3cmに成形した被処理粉体を入れて成形体上面を平坦にし、20℃、60%RHで一晩静置後、この金属製セルを搬送台に乗せ上述の装置において(コロナ放電時のコロナ放電電極への印加電圧3.6kVとし、被処理粉体が一又は正に帯電するようにダイオードを設定した。)測定した、成形一晩静置後の表面電位(A)、コロナ帯電直後の表面電位( $B_1$ )、コロナ帯電後の5分後の表面電位( $B_2$ )を使って下式によりチャージ5分後の帯電保持率を計算する。なお測定も20℃、60%RHの雰囲気で行う。

【0112】

【数2】

$$E = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_2 - Q_1} \times 100(\%) = \frac{CB_2 - CA}{CB_1 - CA} \times 100(\%)$$

$$= \frac{B_2 - A}{B_1 - A} \times 100(\%)$$

【0113】(ここで、Eはチャージ5分後の帯電保持

率(%)であり、 $Q_1$ は成形一晩静置後の帯電量であり、 $Q_2$ はコロナ帯電直後の帯電量であり、 $Q_3$ はコロナ帯電後の5分後の帯電量であり、Cは被処理粉体の静電容量であり、Aは成形一晩静置後の表面電位(V)であり、 $B_1$ はコロナ帯電直後の表面電位(V)であり、 $B_2$ はコロナ帯電後の5分後の表面電位(V)である。)

【0114】実施例1

$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン27g、1500ppmドデシルベンゼンスルホン酸水溶液54gを混合し、50℃に加熱して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを加水分解し透明な溶液とした。冷却後、該溶液にメタノール10g、アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.14gを混合してB液とした。

【0115】一方、水141.1g、25重量%アンモニア溶液8.7gを混合してA液を別途調製し、このA液を攪拌しながら、B液を10分間かけて滴下して重縮合反応を行った。攪拌を継続しながら、20分後N<sub>2</sub>雰囲気中で70℃±5℃に加熱し、ラジカル重合反応を行った。2時間加熱を続けた後、室温まで冷却した。得られた懸濁体は凝集が認められなかった。得られた懸濁体を濾過により固液分離し、得られたケーキに対し、水による洗浄と濾過を3回繰返した後、150℃で2時間真空乾燥して複合体粒子(1)を得た。

【0116】得られた複合体粒子(1)の平均粒子径は0.82 $\mu$ mであり、該粒子(1)中のSiO<sub>2</sub>含有率は33.8重量%であった。また該粒子(1)のコロナ帯電減衰を測定したところ、チャージ5分後の帯電保持率は72.8%であった。

【0117】実施例2～5

実施例1において $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりに表1に示すシリコン化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、複合体粒子(2)～(5)を得た。その分析結果を表1に示す。

【0118】

【表1】

	シリコン化合物の種類と量	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	SiO <sub>2</sub> 含有率 (%)	帯電保持率 (%)
実施例1	$\gamma$ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 27g	0.82	33.8	73
実施例2	$\gamma$ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 17g テトラメトキシシラン 10g	0.08	51.7	56
実施例3	$\gamma$ -アクリロキシプロピル トリメトキシシラン 7g ビニルトリメトキシシラン 20g	0.45	67.0	99
実施例4	p-ビニルフェニル トリメトキシシラン 20g テトラメトキシシラン 5g	0.26	48.5	85
実施例5	$\gamma$ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン 17g テトラメトキシシラン 6g $\gamma$ -アミノプロピル トリメトキシシラン 3g	0.14	45.4	62

## 【0119】比較例1

B液を $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 27g、メタノール54g、およびアゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.14gとし、A液を水141.1g、25重量%アンモニア溶液2.9g、およびメタノール10gとして、A液を攪拌しながら、B液を10分間かけて滴下して重縮合反応を行った後、実施例1と同様にしてラジカル重合を行った。得られた比較用複合体粒子(1)の平均粒子径は4.35 $\mu\text{m}$ であり、加水分解工程を経ないと粒子径が大きくなることがわかった。

## 【0120】比較例2

比較例1において $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの量を1/5の5.4gにした以外は比較例1と同様にして、比較用複合体粒子(2)を得た。比較用複合体粒子(2)の平均粒子径は2.28 $\mu\text{m}$ であり、使用する加水分解・縮合可能なシリコン化合物の濃度をかなり低下させても本発明の粒子が得られないことがわかった。

## 【0121】実施例6

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラックを分散させた平均粒子径8~12 $\mu\text{m}$ のトナー100gに対し、複合体粒子(1)をヘンシェルミキサーを用いて混合し、本発明のトナー(1)を得た。

【0122】トナー(1)を市販の複写機に入れ、5万枚の連続複写試験を行ったところ、画像にカブリは生じなかった。初期及び5万枚複写後の帯電量は-29 $\mu\text{C/g}$ 及び-32 $\mu\text{C/g}$ であった。さらに、高温多湿(30℃、85%RH)の環境下においても良好な画像を示した。高温多湿時の帯電量は-26 $\mu\text{C/g}$ であった。また感光面に残留するトナーのクリーニング性は良好であり、感光面のキズやフィルミングもなかった。

【0123】なお、複合体粒子(1)を混合しないで得たトナーの帯電量は-28 $\mu\text{C/g}$ であり、複合体粒子(1)の混合によりトナーの帯電性の変化はなかった。この複合体粒子(1)を混合していないトナーは、流動性が悪く、複写機のトナー供給部で詰まりが発生すると共に、クリーニング不良及び感光面のキズやフィルミングが多発した。

## 【0124】実施例7~9

実施例6において、複合体粒子(1)の代わりに複合体粒子(2)~(4)を用いてトナー(2)~(4)を得、実施例6と同様の連続複写試験を行なった。その結果を表2に示す。

## 【0125】実施例10

実施例6において、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラック、電荷制御剤としてニグロシンを分散させた平均粒子径10~15 $\mu\text{m}$ のトナー100gに対して、複合体微粒子(5)1gを用いた以外は実施例6と同様にして、トナー(5)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表2に示す。なお、複合体粒子(5)を用いないで得たトナーの帯電量は+20 $\mu\text{C/g}$ であった。

## 【0126】比較例3

実施例6において複合体粒子(1)の代わりにポリメチルシルセスキオキサン粉末(東芝シリコン製、トスパール103、平均粒子径0.32 $\mu\text{m}$ )を用いた以外は実施例6と同様にして、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を用いたトナー(6)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表2に示す。なお、ポリメチルシルセスキオキサン粉末の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーの混合時において、0.05 $\mu\text{m}$ 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

## 【0127】比較例4

実施例6において複合体粒子(1)の代わりに疎水性コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、Aerosil R972、平均粒子径0.016 $\mu$ m)を用いた以外は実施例6と同様にして疎水性コロイダルシリカを用いたトナー(7)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表2に示す。

## 【0128】比較例5

実施例6において、複合体粒子(1)の代わりに、ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒子径0.41 $\mu$ m)を用いた以外は実施例6と同様にしてポリメチルメタクリレート粒子を用いたトナー(8)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表2に示す。

## 【0129】

## 【表2】

	通常試験時			高温多湿時		クリーニング性	感光面のキズ	感光面上のフィルミング
	カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$		カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$			
		初期	5万枚複写後					
実施例6	無	-29	-32	無	-26	良好	無	無
実施例7	無	-29	-28	無	-25	良好	無	無
実施例8	無	-30	-28	無	-26	良好	無	無
実施例9	無	-29	-27	無	-27	良好	無	無
実施例10	無	+19	+18	無	+17	良好	無	無
比較例3	無	-24	-20	24000枚で発生	-19	5万枚中6回発生	有	有
比較例4	33000枚で発生	-23	-11	19000枚で発生	-10	5万枚中2回発生	有	有
比較例5	48000枚で発生	-25	-20	29000枚で発生	-18	5万枚中3回発生	無	有

## 【0130】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、前記一般式(I)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なシリコン化合物を酸の存在下で一部ないし全部加水分解して加水分解物および/またはその縮合物を得る加水分解工程と、前記加水分解物および/またはその縮合物を塩基の存在下で重縮合する重縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程とからなる平均粒径0.01~2 $\mu$ mの範囲にある有機質-無機質複合体粒子の製造方法であるから、硬度、機械的強度、弾性、疎水性等といった諸特性に優れた上記のごとき微小粒径の有機質-無機質複合体粒子を、比較的高濃度において凝集もなく安定して製造することができるものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例において帯電保持率を測定するのに用いたコロナ帯電特性測定装置の構成を模式的に示す断面図、

【図2】 前記コロナ帯電特性測定装置の搬送機構の構成を模式的に示す平面図、

【図3】 前記コロナ帯電特性測定装置の制御部の構成を模式的に示す回路図、

【図4】 (A)~(C)はそれぞれ前記帯電保持率測定時におけるコロナ帯電特性測定装置の動作状態を示す

平面図である。

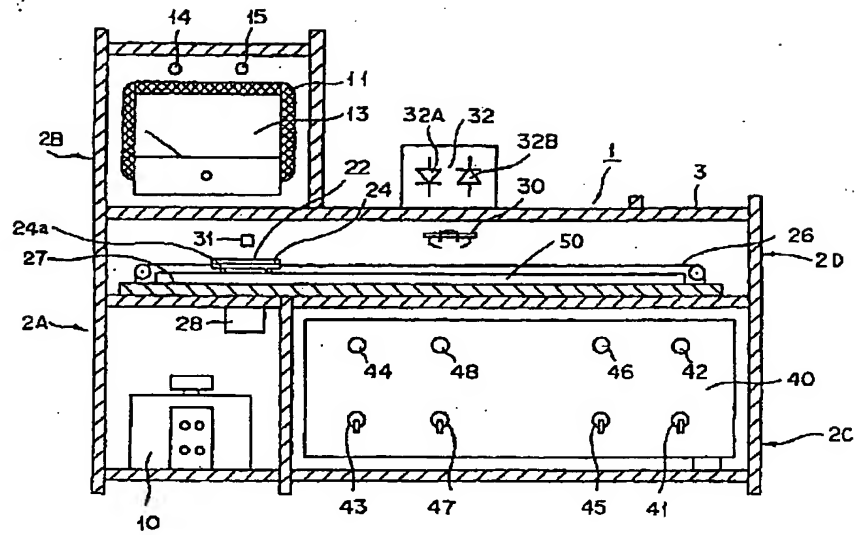
## 【符号の説明】

- 1…コロナ帯電特性測定装置、
- 2A、2B、2C、2D…ケーシング、
- 3…取出し口、
- 10…高電圧調整用スライダック、
- 11…ネオントランス、
- 13…高電圧表示用電圧計、
- 20…搬送機構、
- 22…被処理粉体、
- 24…搬送台、
- 26…移動用ワイヤ、
- 27…搬送床、
- 28…駆動モータ、
- 30…コロナ放電電極、
- 31…表面電位検出器、
- 32…高電圧用ダイオード、
- 40…コントロールボックス、
- 41…電源スイッチ、
- 43…高電圧用スイッチ、
- 45、47…操作スイッチ、
- 49、50…レール、
- 51…取出し口位置検出器、
- 52…コロナ放電位置検出器、
- 53…表面電位測定位置検出器、

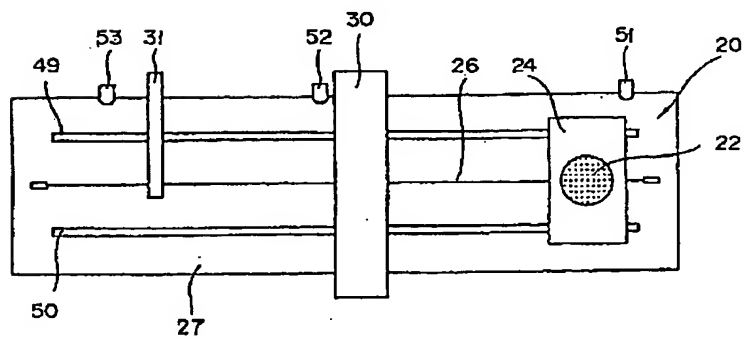
55…搬送制御回路、  
 56…放電制御回路、  
 57…表面電位検出回路、  
 58…レコーダ、

59…搬送制御ブロック、  
 60…放電制御ブロック、  
 61…測定制御ブロック。

【図1】

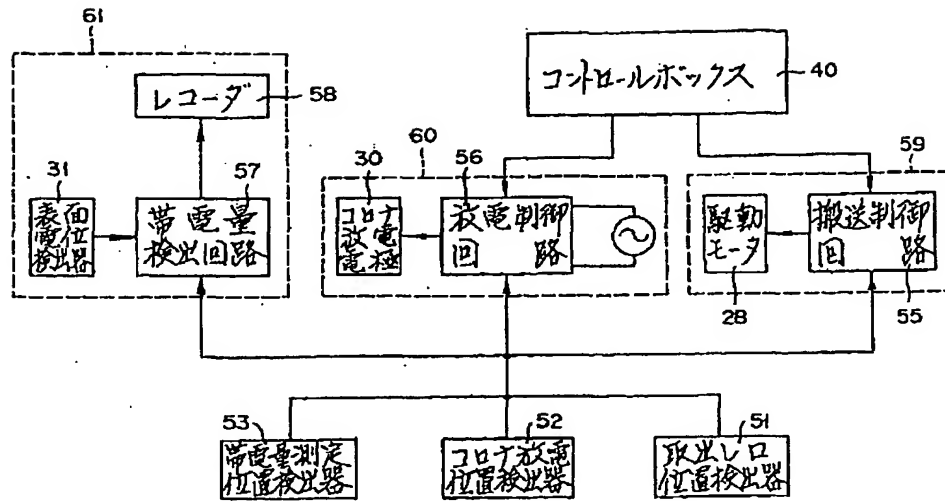


【図2】





【図3】



【図4】

